

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L6: Entry 4 of 22

File: JPAB

Nov 25, 1982

PUB-NO: JP357191292A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57191292 A

TITLE: GRAPHITE CRUCIBLE FOR PREPARING SINGLE CRYSTAL OF SEMICONDUCTOR

PUBN-DATE: November 25, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAZAKI, HIROSHI	
HOSHINA, KATSUMI	
SASAKI, YASUMI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CERAMICS CO LTD	

APPL-NO: JP56075523

APPL-DATE: May 19, 1981

INT-CL (IPC): C30B 15/10; C04B 35/54; F27B 14/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the occurrence of crack of a graphite crucible, by using graphite having low anisotropy of coefficient of thermal expansion, and porosity, air transmission, and pore distribution which make oxidation and silicification minimum.

CONSTITUTION: A graphite crucible for filling a quartz crucible useful for pulling up a single crystal of semiconductor is prepared using graphite having an average coefficient of thermal expansion at 200~400°C of $2.0 \sim 5.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, its anisotropy ratio of ≤ 1.3 , a porosity of 5~30%, pore diameters of $\leq 2\text{mm}$, a ratio of pores of 0.1~10 μm measured by mercury porosimeter method of 0.05~0.27cc/g, and air transmission by Mizuwatari Arakawa method of 0.1~9cm³/sec, so that the occurrence of crack caused by the difference of coefficients of thermal expansion between the graphite crucible and the quartz crucible is suppressed to the minimum, the consumption phenomena of silicification and oxidation resulting from the reaction of it with quartz glass are restricted, and the occurrence of crack brought about by extraordinary stress is reduced.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—191292

⑪ Int. Cl.³
C 30 B 15/10
C 04 B 35/54
F 27 B 14/10

識別記号

庁内整理番号
6703—4G
7158—4G
7920—4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ

町378東芝セラミックス株式会
社小国製造所内

⑮ 特 願 昭56—75523

⑯ 発 明 者 佐々木泰実

⑰ 出 願 昭56(1981)5月19日

山形県西置賜郡小国町大字小国
町378東芝セラミックス株式会
社小国製造所内

⑱ 発 明 者 山崎拓

⑲ 出 願 人 東芝セラミックス株式会社

山形県西置賜郡小国町大字小国
町378東芝セラミックス株式会
社小国製造所内

東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号

⑳ 発 明 者 保科勝見

㉑ 代 理 人 弁理士 高雄次郎

山形県西置賜郡小国町大字小国

明 細 書

1. 発明の名称

半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ

2. 特許請求の範囲

(1) 石英ガラス製ルツボに装填した熔融半導体から種結晶を使用して半導体単結晶を引上げる際に用いられる容器において、200～400℃における平均熱膨張係数が $2.0 \sim 5.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であつて、且つその異方比が1.3以下の黒鉛であることを特徴とする半導体単結晶製造用黒鉛ルツボ。

(2) 気孔率5～30%であつて、その気孔径が2μm以下の、且つ水銀圧入法により測定される0.1～1.0μmの気孔の占める割合が0.05～0.27%である特許請求の範囲第1項記載の黒鉛ルツボ。

(3) 水波・荒川式測定法による空気透過率が0.1～9 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ である特許請求の範囲第1項及び第2項記載の黒鉛ルツボ。

3. 発明の詳細な説明

本発明はシリコン等の半導体結晶を引上げる際に使用される黒鉛ルツボに関するものである。

半導体単結晶の製造法としては代表的な方法としてチヨクラスキー法が知られている。この方法は石英ガラス製ルツボ内で半導体材料を熔融し、これに種結晶を接触させて種結晶と同方位を持つ単結晶を成長させるものである。この場合石英ガラスルツボは耐熱性、成形性が良く半導体材料に悪影響を及ぼすような不純物の存在がほとんど認められないことから唯一の経済性の良い材料であると言える。

然し乍ら、例えばシリコン単結晶を引上げる場合、その処理温度が1450℃にも及び、石英ガラスは軟化変形するため通常黒鉛ルツボ内に装填して使用される。この時、石英ガラスは変形して黒鉛ルツボに密着し、引上終了後冷却される時、両者の熱膨張差によつて黒鉛ルツボが割れるという問題が起る。これを解決するため、従来から種々の対策が講じられてきた。例えば割型黒鉛ルツボが使用されて来たが、必ずしも

満足すべきものではなかった。石英ガラスは典型的な低熱膨脹材料であり、黒鉛とは大きな隔たりがあり、従来のもので比較的低膨脹率の小さい黒鉛を使用することは考慮されたが、このような黒鉛は密度の高い緻密なものであるためクラックが発生し易く耐久性の向上は認められなかった。この傾向は特にルツボが大型化すると共に著しくなり長時間の連続操業上ネックとなる。

本発明は半導体単結晶の引上用として特に大型化しても長時間連続使用が可能な材質の黒鉛ルツボについてなされたものであり、 $200 \sim 600^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨脹係数が $20 \sim 5.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であつて、且つその熱膨脹係数の方向による差を比較した異方比が1.3以下の均質な黒鉛が好ましい材料である— ことを見出したものである。

即ち、黒鉛ルツボの熱膨脹係数は石英ガラスの熱膨脹係数に近いもの程好ましいのは当然であるが、単に熱膨脹係数を小さくするための手

段として緻密化させることは前述のようにクラックの発生を頻発させ好ましくない。

本発明者等はかかるクラックの発生の機構について詳しく調査した。その結果、黒鉛ルツボは石英ガラスと接触することによって特に底面外周部において反応して珪化層が形成される。この珪化層が黒鉛ルツボに異常応力を与えクラック発生の大きな原因の一つとなっていることがわかった。又、黒鉛ルツボが酸化消耗した部分に石英ガラスが軟化変形して食い込みこれが原因ともなる。

従来の黒鉛ルツボはモールド成形されたものであり、この場合垂直方向の熱膨脹係数に比べて水平方向（厚み方向）の熱膨脹係数が小さいため珪化層の厚みの変化している部分（底面周辺部）において水平方向のクラックが発生する。このため本発明者等は例えばラバープレス成形法によつて縦及び横方向に物理特性の差が小さい素材を採用し、これによるクラックの発生現象を調べたところ明らかに異方性の少ないもの

程クラックの発生が少ないことが認められた。この場合異方比が1.3程度のものでそれ以下のものとはほぼ同等になることもわかった。

一方、前述の珪化および酸化消耗現象は石英ガラスとの反応によるものであり、この反応速度を低減せしめるためには黒鉛ルツボ成形体中の最大気孔径を 2mm 以下、その気孔率を $5 \sim 80\%$ 、気孔径の分布が水銀圧入法により測定される $0.1 \sim 10\text{mm}$ の気孔の占める割合が $0.05 \sim 0.25\%$ であるものが酸化あるいは珪化反応を最小限にすることができることが認められた。

以下に本発明の実施例を示す。

表1に示すように熱膨脹係数、異方比、気孔率、空気透過率、細孔分布の異なる黒鉛基材を加工して外径 330mm 、内径 310mm 、高さ 250mm の黒鉛ルツボをラバープレス成形法、型込み成形法等により製造した。これを石英ガラスルツボにポリシリコン 20g を充填したものを装填し、常法により3インチのシリコン単結晶を引上げ黒鉛ルツボのライフを比較した。

表 1

	熱膨脹係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	異方比	気孔率 (%)	空気透過率 (ml/sec)	細孔分布 (cm^2/g)	ライフ (回)
実施例 1	3.7~4.7	1.3	12	3.0	0.15	10以上
" 2	2.3~2.7	1.3	8	0.1	0.05	"
" 3	3.6~4.0	1.1	25	4.5	0.25	"
比較例 1	1.4~2.4	1.7	15	1.5	0.10	4
" 2	3.5~4.4	1.2	4	0.05	0.03	2
" 3	1.0~2.1	2.1	3	0.02	0.04	"
" 4	4.2~6.4	1.5	18	1.0	0.15	1
" 5	1.9~3.1	1.6	35	11	0.12	"

第1図は黒鉛ルツボを示す要部の概略断面図で1は黒鉛ルツボ、2は石英ガラスルツボである。

実施例1~3の黒鉛ルツボは10回使用後、第1図のbに示す部分が珪化されていたが、クラックの発生もなく、未だ充分使用に耐えるも

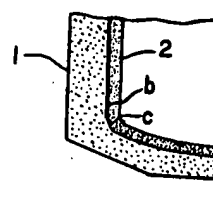
のであつた。

比較例1の黒鉛ルツボは4回の使用で珪化によりクラックが発生した。比較例2, 3の黒鉛ルツボは2回の使用で石英ルツボとの境界部に発生したSiKよりルツボが溶解し、冷却時にクラックが発生した。比較例4, 5の黒鉛ルツボは1回の使用で第1図のcに示す部分が酸化消耗しクラックが発生した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は黒鉛ルツボの要部を示す概略断面である。

1…黒鉛ルツボ b…珪化層 c…酸化消耗
2…石英ガラスルツボ



第1図

発明者 山崎 拓
発明者 保科 勝見
発明者 佐々木 泰実
出願人 東芝セラミックス株式会社
代理人 弁理士 高 雄次

